

JP-A-54-32408

Laid-Open Date: March 9, 1979

Application No.: 52-96563

Application Date: August 13, 1977

5 Applicant: Mitsubishi Yuka Kabushiki Kaisha

1. Title of the Invention:

PROCESS FOR PRODUCING ETHYLENE OXIDE AND REACTOR

10 2. Claims

1. A process for producing ethylene oxide by oxidizing ethylene with molecular oxygen in the presence of a catalyst, which process comprises performing the reaction in a reactor packed with a filler inert to ethylene and ethylene oxide 15 on the effluent side of the catalyst layer.

2. A process as described in claim 1, wherein the filler inert to ethylene and ethylene oxide is a non-acidic filler having a total content of alumina, silica, and titania of not less than 99 percent by weight, a content of metals of groups Va, VIa, VIIa, VIII, Ib, and IIb in the periodic table of less than 0.1 percent by weight in terms of a total content of oxides of the metals, and not allowing Methyl Red with a pKa of +4.8 to show a color change into its acid color.

3. A reactor for oxidizing ethylene with molecular oxygen 25 into ethylene oxide, which reactor is a multi-tubular reactor with its periphery surrounded with a section for cooling with a heating medium, wherein each reaction tube is packed with a filler inert to ethylene and ethylene oxide on the effluent side of the catalyst layer, and an at least 30 mm portion 30 of the entire length of the inert filler layer lies in that part of each reaction tube which is exposed to the cooling section.

4. A reactor as described in Claim 3, wherein the filler inert to ethylene and ethylene oxide is a non-acidic filler having a total content of alumina, silica, and titania of not less than 99 percent by weight, a content of metals of 5 groups Va, VIA, VIIa, VIII, Ib, and IIb in the periodic table of less than 0.1 percent by weight in terms of a total content of oxides of the metals, and not allowing Methyl Red with a pKa of +4.8 to show a color change into its acid color.

10 .....

(Page 3, right lower column, line 2 to page 4, right upper column, line 3)

A particularly desirable example of the filler inert to ethylene and ethylene oxide is a non-acidic filler having 15 a total content of alumina, silica, and titania of not less than 99 percent by weight, a content of metals of groups Va, VIA, VIIa, VIII, Ib, and IIb in the periodic table, including vanadium, chromium, manganese, iron, copper, zinc, etc., of less than 0.1 percent by weight in terms of a total content 20 of oxides of the metals, and not allowing Methyl Red with a pKa of +4.8 to show a color change into its acid color.

As regards a method for measuring the acid strength of a solid such as the above metal oxide, it is described in "Acid Base Catalyst" written by Kozo Tanabe and Tsunekazu 25 Takeshita and published April 26, 1966 by Sangyo Tosho Kabushiki Kaisha; page 161 ff. By the phrase "a non-acidic filler not allowing Methyl Red with a pKa of +4.8 to show a color change into its acid color" used in this specification is meant a filler which is non-acidic when measured according 30 to the method described in the above literature.

Whether or not the oxide shows acidity depends on its purity and the temperature at which it has been fired.

Actually, its low purity causes its acidity. Nevertheless, even highly pure silica, alumina, or titania, or a highly pure compound oxide thereof develops acidity if the calcination temperature is low. In general, a high 5 calcination temperature is desired because the higher it is, the lower the acidity becomes. Because a desirable calcination temperature may vary with e.g. its purity, it can not, of course, be specified generally. Nevertheless, it is usually selected from suitable temperatures of from 10 1,000 °C to 2,000 °C. A high calcination temperature is advantageous to kill the activity, other than acidity, of oxides of the metals of the above mentioned groups, other than silica, alumina, and titania. The reason for this is that the filler can be inactivated as the result of a decrease 15 in its surface area, the immobilization of impurities by a solid-phase reaction, etc.

When the filler is one mainly consisting of alumina, silica, and titania but containing at least 0.1 percent by weight of the metals of the above mentioned groups in terms 20 of a total content of the respective metal oxides, the oxidation reaction and isomerization reaction of ethylene and ethylene oxide occur, resulting in lowered selectivity in reaction and, in a serious case, even post ignition.

25

.....

(Page 5, right upper column, line 5 to left lower column, Table 1)

#### EXAMPLE AND COMPARATIVE EXAMPLE

Ethylene oxide was produced by reaction performed by 30 using a reactor of the type shown in the attached drawings and using two fillers A and B shown in Table 1 as the bottom fillers. Table 2 shows the state in which the reactor was

packed with each of the bottom fillers. Inasmuch as Filler A is a filler inert to ethylene and ethylene oxide, whereas filler B is a filler reactive with ethylene and ethylene oxide, the example using filler A corresponds to an example of this 5 invention, whereas the example using filler B corresponds to a comparative example.

Table 1

item	filler	filler A	filler B
shape		10 mmφ ball	10 mmφ ball
surface area		0.3 m <sup>2</sup> /g	0.02 m <sup>2</sup> /g
composition (percent by weight)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> others (e.g. CaO)	99.65 0.02 0.03 0.3	85.9 12.0 0.1 2.0
acidity (pKa 4.8)		not shown (non-acidic)	shown (acidic)

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭54-32408

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 07 D 303/04  
B 01 J 8/06  
C 07 D 301/10

識別記号

⑫日本分類  
16 B 421  
13(7) C 311

⑬内整理番号  
6667-4C  
6639-4G  
6667-4C

⑭公開 昭和54年(1979)3月9日  
発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮エチレンオキサイドの製造方法及びその反応器

15番地 三菱油化株式会社中央研究所内

⑯特願 昭52-96563  
⑰出願 昭52(1977)8月13日  
⑱発明者 野尻直弘

⑲出願人 三菱油化株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
⑳代理 人 弁理士 中谷守也

茨城県稻敷郡阿見町大字若栗13

明細書

1. 発明の名称

エチレンオキサイドの製造方法及びその反応器

2. 特許請求の範囲

1. 放射線の存在下でエチレンを分子状酸素により酸化してエチレンオキサイドを製造する方法において、放射線出口にエチレン及びエチレンオキサイドに対して不活性な充填材を充填し、かつその不活性充填材層長のうちの少なくとも50%以上を上記冷却部に露出した部分の反応管内に存在せしめたことを特徴とするエチレンを分子状酸素によつてエチレンオキサイドに酸化する反応器。

2. エチレン及びエチレンオキサイドに対して不活性な充填材が、アルミナ、シリカ及びチタニアの合計含有量がタタ重量%以上であり、周期律表のⅣa、Ⅴa、Ⅵa、Ⅶa、Ⅰb及びⅡb各族金属の含有量が金属酸化物合計量として0.1重量%未満であり、かつpK<sub>a</sub>が+4.8のメタルレンドにより酸性色を呈しない非酸性充填材である特許請求の範囲第1項記載の反応器。

3. 反応管外周部に熱媒体による冷却部を構成した多管式反応器において、反応管の放射線出口にエチレン及びエチレンオキサイドに対して不活性な充填材を充填し、かつその不活性充填材層長のうちの少なくとも50%以上を上記冷却部に露出した部分の反応管内に存在せしめたことを特徴とするエチレンを分子状酸素によつてエチレンオキサイドに酸化する反応器。

4. エチレン及びエチレンオキサイドに対して不活性な充填材が、アルミナ、シリカ及びチタニアの合計含有量がタタ重量%以上であり、周期律表のⅣa、Ⅴa、Ⅵa、Ⅶa、Ⅰb及びⅡbの各族金属の含有量が金属酸化物合計量として0.1重量%未満であり、かつpK<sub>a</sub>が+4.8のメタルレンドにより酸性色を呈しない非酸性充填材である特許請求の範囲第3項記載の反応器。

3. 発明の詳細な説明

本発明は放射線の存在下で分子状酸素により

エチレンを酸化してエチレンオキサイドを製造する改良方法及びその反応に関するものである。特に酸素を使用して爆発の危険を伴わずに高い選択性でエチレンオキサイドを製造する方法、及びその製造反応に使用される反応器に関するものである。

エチレンを分子状酸素により酸化して工業的にエチレンオキサイドを製造する際に使用される実質上唯一の触媒は銀触媒である。しかし、この銀触媒のエチレンオキサイドへの選択性は必ずしも充分でなく、生成エチレンオキサイドに対する原料エチレン及び酸素の原単位の高いことが、この方法の最大の難点であつた。

この難点の改良、特にエチレンオキサイドの選択性を向上させるには、一方に銀触媒自身の改良があり、他方にプロセスの改良がある。そしてプロセス改良の有力な方法として、純酸素を使用する酸素法がある。

この酸素法は、一般にエチレンを高濃度、

たとえば20%以上で供給し、酸素を爆発限界の下限をりぎりに近い割合(通常、約10%重量%又はそれ以下)で供給し、相対的に酸素不足の状態で反応を行なわせ、酸素転化率を高める方式である。そして一般に、酸素濃度が高いほど反応速度が大きく、かつエチレンオキサイドの選択性が高くなり、したがつてエチレン及び酸素の原単位が向上し、望ましい。しかしその反面において、高酸素濃度では常に爆発の危険が伴うことになる。殊に、触媒の選択性が向上すれば酸素の消費量が相対的に減少し、反応器の触媒層出口において、なお数%の酸素が残存し、しかも反応ガスの温度が触媒層入口よりも出口の方が高いので、一般に反応器の触媒層入口側よりも出口側の方が爆発条件に近づきやすい。したがつて実際のプラント操作においては、触媒層出口のガス濃度が爆発条件の限界内に入らないように、しかも安全を範囲においてその限界に最も近い酸素濃度になるように調

素を供給する運転が要求される。しかし、酸素濃度、エチレン濃度及び反応ガス温度などの瞬間の値の正確な測定及びそのコントロールは難かしく、機器の測定誤差などが常につきまとひ、安全性を見込んだ操業においても実質的に爆発条件を超過してしまふことをしばしば生じ、そのためポスト・イグニツション(反応器の出口側における急激な燃焼反応)を起す例がしばしばみうけられる。

一度ポスト・イグニツションが起ると、爆発などの大災害につながるかそれがあるので、プラントは瞬時に遮断され、装置の点検、場合によつては機器及び配管などの補修及び取替えなどが行なわれる。そして、この間に多大の時間、手間及び経費等が必要となるばかりでなく、プラントの停止に伴なう損害は莫大である。

本発明者等は、上記の酸素法における難点を除いて、特にポスト・イグニツションを防止して、高い選択性でエチレンオキサイドを

有利に製造する方法を開発するために、種々研究を行ない、本発明に到達したのである。

本発明のエチレンオキサイドの製造方法は、触媒の存在下でエチレンを分子状酸素により酸化してエチレンオキサイドを製造する方法において、酸素供給量を20%以上にエチレンオキサイドに対して不活性な充填材を充填して反応を行なわせることを特徴とする方法である。

そして、本発明のこの製造方法は、反応管外周部に熱媒体による冷却部を構成した多管式反応器の反応管の触媒層出口にエチレン及びエチレンオキサイドに対して不活性な充填材を充填し、かつその不活性充填材層長のうちの少なくとも50cm以上を上記冷却部に露出した部分の反応管内に存在せしめた反応器を使用することにより、特に有利に実施することができる。

一般に、ポスト・イグニツションを起す最大の要因は反応ガス温度及び酸素濃度である

。ところが、本発明の製造方法にしたがつて、触媒層出口にエチレン及びエチレンオキサイドに対して不活性な充填材（本明細書ではこれを單に「不活性充填材」ということがある。）を充填してエチレンの液化反応を行なわせると、触媒層より流出する反応ガスがこの不活性充填材によつて冷却され、その温度を有効に低下させることができ、ポスト・イグニッション、ひいては爆発等を有効に防止できるのである。これは、不活性充填材層においては熟熱反応などが全く起らず、しかも反応器は一般に熱媒体等によつて冷却されているから、不活性充填材層の温度が触媒層の温度（したがつて触媒層より流出する反応ガスの温度）よりも低温に保たれているためである。また、反応器の触媒層出口側の空間部分の容積を小さくするほどポスト・イグニッションが起りにくくなるので、触媒層出口側に不活性充填材を充填すればそれだけポスト・イグニッションの防止に役立つのである。

特に、反応管外周部に熱媒体による冷却部を構成した多管式反応器において、反応管の触媒層の出口に不活性充填材を充填し、その充填層長のうちの少なくとも50mmを上記冷却部に露出した部分の反応管内に存在せしめれば、この部分に充填された不活性充填材層の温度を常に確実に低温に保つことができ、反応ガスの冷却、したがつてポスト・イグニッションの防止を確実に、かつ有効に行なわせることができる。そして、冷却部に露出した部分の反応管内に存在する不活性充填材層長が50mm未満では、熱媒体により有効に冷却される不活性充填材量が少なすぎて反応ガスの冷却効果が充分でなく、したがつてポスト・イグニッション防止効果が減少する。特に好ましい冷却部に露出した部分の反応管内に存在する不活性充填材層長は100mm以上である。

本発明において反応管の触媒層出口に充填する充填材は前述のようによつてエチレン及びエチ

レンオキサイドに対し不活性な充填材であるが、従来、この種の反応において使用される反応器における反応管の触媒層出口側に充填材を充填することは必ずしも皆無といえなかつた。たとえば、後述する比較例に記載の充填材B（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 85重量%、SiO<sub>2</sub> 12.0重量%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1重量%及びその他2.0重量%）のような充填材を少量充填した例がある。しかし、かかる充填材はエチレン及びエチレンオキサイドに対して活性な充填材であるから、反応ガスはこの充填材によつて種々の副反応を起す。たとえば、反応ガス中のエチレン及びエチレンオキサイドがアルデヒド類に変わる副反応を起し、生成エチレンオキサイドの純度を低下させる欠点がある。また、これらの充填材は、單に触媒の脱落の防止等目的で充填されるものであるから、その充填量は僅少であり、かかる僅少な充填材では充分な冷却効果が得られず、ポスト・イグニッションの防止に殆んど役立

たない。

本発明におけるエチレン及びエチレンオキサイドに対して不活性な充填材として特に好ましいものは、アルミナ、シリカ及びチタニアの合計含有量が99重量%以上であり、かつバナジウム、クロム、マンガン、鉄、銅、及びニッケルをはじめとする周期律表のV<sub>2</sub>、Mn、Cr、Mn、Fe、Ni及びCo各族の金属の含有量が金属酸化物合計量として0.1重量%未満であり、かつpK<sub>a</sub>が+4.8のメチルレンドにより酸性色を呈しない非酸性充填材である。

なお、かかる金属酸化物などの固体の酸強度の測定法は、昭和41年4月26日に産業図書株式会社より発行された、田部浩三及び竹下常一著「酸塩基触媒」の第161頁以下に記載がある。本明細書におけるpK<sub>a</sub>が+4.8のメチルレンドにより酸性色を呈しない非酸性充填材とは、上記文献に記載の測定法によつて非酸性である充填材をさす。

り反応の過剰率を低下せしめるし、甚だしい場合にはボスト・イグニンションをも引起す

酸性の有無は純度および焼成温度によって決定される。純度が悪いと酸性の源となるが、高純度のシリカ、アルミナ、ナタニア及びそれらの複合酸化物でも、焼成温度が低いと酸性を発現する。一般には焼成温度が高い程酸性が減少し好ましい。勿論好適な焼成温度はその純度などにより異なるので一般には規定できないが、通常1000℃以上2000℃以下の適当な温度が選ばれる。高い焼成温度は、シリカ、アルミナ、ナタニア以外の上記した各族の金属酸化物の酸性以外の活性を無くするのにも好都合である。充填材表面積の減少、固相反応による不純成分の固定化などが進行し、充填材の不活性化が起るためである。

アルミナ、シリカ及びナタニアを主成分とする充填材であつても、これに上記した周期律表の各族の金属が金属酸化物合計量で0.1重量%以上含まれていると、エチレン、エチレンオキサイドの酸化反応、異性化反応が起

また、上記した固体酸強度が酸性である充填材の場合には、エチレンオキサイドのアルデヒドへの異性化反応、炭化反応などが起り、過剰率を低下させるのみでなく、エチレンオキサイドの品質が低下し、後続の精製塔が巨大となる。

本発明における不活性充填材は、種々の形状のものとして使用でき、その形状には特に制限がない。しかし、球状やペレット状などの形状に成形したものは充填が簡便であるので好ましい。また、不活性充填材の表面積は、一般に小さいものの方が好ましく、たとえば表面積10m<sup>2</sup>/g以下のものが活性が少なく、好ましい。

次に、本発明における反応器の一例を添付の第1図及び第2図に示す。第1図は反応器の縦断概略図であり、第2図は第1図の反応

管の一部切欠拡大縦断面図である。

図面において、1は反応ガス入口、2は反応管を固定する管板、3は反応管、4は熱媒体が通過する冷却部、5は触媒層支え用網板、6は反応ガス出口、7は不活性充填材（下部充填材）、8は触媒層、そして9は上部充填材である。図示された反応器においては、反応管3の触媒層5の下部、すなわち触媒層5の出口側には不活性充填材7が充填されており、かつその不活性充填材層の層長（高さ）が管板2の厚さよりも相当地大きくなるよう充填されているので、熱媒体による冷却部4に露出した部分の反応管内に充填された不活性充填材の層長（高さ）は50mm以上になつてゐる。

なお、上部充填材9としては、基本的には下部充填材と同様の材質、形状のものが使われるが、入口ガスを反応温度付近までに予熱するのが主目的であり、かなりの層長が必要である。

図示されたような形式の反応器は、エチレンオキサイドの生産規模に応じて種々の規模（大きさ）のものとすることができる。通常用いられる規模の範囲を例示すれば下記のとおりである。

反応器の高さ	数m～数十m
反応器の径	数m～数十m
反応管の数	数千本～数万本
反応管の長さ	数m～数十m
反応管の径	25mm～50mm (1インチ～2インチ)
触媒層長	数m～十数m
上部充填材層長	500mm～3000mm
下部充填材層長	200mm～2000mm
管板の厚さ	数mm～300mm
下部充填材の冷却部に露出した部分の充填層長	50mm～2000mm
かかる図示した反応器を使用してエチレンの酸化を行なわせれば、不活性充填材（下部充填材）7はその充填層長の50mm以上が冷	

化が少くなり、触媒寿命が長くなるなどの種々の効果がられる。

次に、実施例及び比較例をあげて説明する。

却部4に露出した部分の反応管内に充填されているから、この部分の不活性充填材は冷却用熱媒体によつて有效地に冷却されるので、触媒層より流出する反応ガスを有効、かつ確実に急冷することができ、ポスト・イグニッションを極めて有效地に防止できる。

要するに、本発明においては、触媒層を通過した反応ガスを低温の不活性充填材によつて冷却して、その温度を低下させるから、ポスト・イグニッションを有效地に防止できる。また、ポスト・イグニッションの危険性が減少するから、酸素濃度を高めることができ、反応速度が上昇し、装置当りのエチレンオキサイド生産量を増加させることができる。また、装置当りの生産量を同一にすれば、酸素濃度を高めることができた分に相当するだけ反応温度を下げることができるから、エチレンオキサイドの選択性が向上し、エチレン及び酸素の原単位が向上する。さらに、反応温度を下げることができるので、触媒の経時変

#### 実施例及び比較例

図付図面に示したような型式の反応器を使用し、かつ下部充填材として表1に示す2種類の充填材A及びBを使用して、エチレンオキサイド製造反応を行なつた。反応器の表2に記載のとおりであつた。なお、充填材Aはエチレン及びエチレンオキサイドに対し不活性な充填材であり、また充填材Bはエチレン及びエチレンオキサイドに対し活性な充填材であるので、充填材Aを用いた例は本発明の実施例であり、充填材Bを用いた例は比較例に相当する。

//字が附  
ン字記入

表 1

項目	充填材	充填材A	充填材B
形 状		10mmφホール	10mmφホール
組成(重量%)			
A $\text{I}_2\text{O}_5$	99.65	8.59	
B $\text{I}_2\text{O}_5$	0.02	1.20	
F $\text{e}_2\text{O}_3$	0.03	0.1	
その他(CaOなど)	0.3	2.0	
酸性( $\text{pK}_a = 4.8$ )	なし (非酸性)	あり (酸性)	

表 2

	実施例1及び2 (下部充填材:A)	比較例 (下部充填材:B)
下部充填材層長	450mm	200mm
管板の厚さ	180mm	180mm
冷却部に露出した部分の下部充填材層長	270mm	20mm

すなわち、表2に記載の各反応器を使用して、表3に記載の各条件でエチレンオキサイドの製造反応を行なわせたところ、表4に示す結果が得られた。

なお、実施例1においては下部充填材層出口における反応ガス温度を比較例と較べて約10°C低下させることができたので、実施例2においては入口ガスの酸素濃度を実施例1の場合よりも0.2%増加して反応を行なわせたのである。

表 3

反応条件	例	実施例1	実施例2	比較例
入口反応ガスのエチレン 濃度 (重量%)	30	30	30	
入口反応ガス 酸素濃度 (重量%)	7.8	8.0	7.8	
入口反応ガス温度(°C)	24.2	23.7	24.2	
触媒層出口部の反応ガス 温度(°C)	26.0	25.4	26.0	
下部充填材層出口部の温 度(°C)	24.5	24.5	25.0	
下部充填材層出口部の反 応ガス温度(°C)	24.8	24.7	25.8	

表 4

項目	例	実施例1	実施例2	比較例
エチレンオキサイド生産量 (t/日)		100	100	100
エチレン原単位 (kg/エチレンオキサイドt)		0.75	0.87	0.75
酸素原単位 (kg/エチレンオキサイドt)		0.90	0.93	0.90

表3にかかる実施例1と比較例の対比から明らかのように、入口反応ガスの酸素濃度を同一にすれば、実施例1では比較例よりも下部充填材層出口における反応ガス温度を約10°C低下させることができた。また、実施例2と比較例との対比から明らかのように、実施例2においては比較例と較べてエチレンオキサイドの選択性を向上でき、エチレン及び酸素の原単位を低下させることができた。また、触媒寿命も最短4ヶ月延長できた。そして

特開昭54-32408(6)

、実施例2の連続運転を1年以上行なわせたが、その間ににおいてポスト・イグニッションを全く起さなかつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の反応器の一例を縦断概略図で示したものであり、第2図は第1図の反応管の一部切欠式大断面図である。

各図中の符号はそれぞれ下記のものを表わす。

- 1 : 反応ガス入口
- 2 : 反応管を固定する管板
- 3 : 反応管
- 4 : 热媒体の流通する冷却部
- 5 : 触媒層支持網板
- 6 : 反応ガス出口
- 7 : 下部充填材(不活性充填材)
- 8 : 触媒層
- 9 : 上部充填材

